

ФИЗИЧЕСКИЕ  
МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 544332.031,544.032.4

ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ СМЕШАННЫХ  
ФТОРИДОВ 3d-ЭЛЕМЕНТОВ

© 2021 г. М. И. Никитин<sup>а</sup>, Н. С. Чилингаров<sup>б</sup>, А. С. Алиханян<sup>а, \*</sup>

<sup>а</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

<sup>б</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: alikhan@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 18.06.2020 г.

После доработки 30.07.2020 г.

Принята к публикации 31.07.2020 г.

Проанализированы литературные данные о существовании смешанных фторидов 3d-элементов M(II)M(III)F<sub>5</sub> (M = Mn, Fe, Co, Ni). Рассмотрены гетерогенные равновесия в системах MF<sub>2</sub>–MF<sub>3</sub>, рассчитаны константы равновесия и энтальпии реакций с участием M<sub>2</sub>F<sub>5</sub>(к). Подтверждено значение энтальпии сублимации FeF<sub>2</sub>, равное 268.7 ± 1.9 кДж/моль, и существенно уточнена величина энтальпии сублимации FeF<sub>3</sub>(к), равная 264.5 ± 2.2 кДж/моль. Определены величины стандартных энтальпий образования кристаллических фторидов Mn<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, Fe<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, Co<sub>2</sub>F<sub>5</sub> и Ni<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, равные при температуре 0 К –1909.0 ± 7.8, –1716.3 ± 4.4, ≥–1554.2 ± 11 и –1370.5 ± 8.0 кДж/моль соответственно. Величины энтальпий и энергий Гиббса образования этих соединений из кристаллических MF<sub>2</sub> и MF<sub>3</sub> попадают в диапазон значений, характерных для твердых растворов со слабым взаимодействием.

**Ключевые слова:** гетерогенные равновесия, масс-спектрометрия, энтальпии образования соединений

DOI: 10.31857/S0044457X21010050

ВВЕДЕНИЕ

Существование смешанных фторидов 3d-элементов M(II)M(III)F<sub>5</sub> известно достаточно давно, например Fe<sub>2</sub>F<sub>5</sub> [1], Cr<sub>2</sub>F<sub>5</sub> [2]. Они легко синтезируются из водных растворов фторидов M(II) и M(III) в виде кристаллогидратов с различным содержанием воды. При их термическом обезвоживании происходит только частичное удаление воды. Дальнейшее повышение температуры приводит к термогидролизу [3].

Это ставит под сомнение результаты [1]. Действительно, по данным [4], диаграмма фазового состояния системы FeF<sub>2</sub>–FeF<sub>3</sub> включает только простую эвтектику состава 1 : 1. Образование соединения Fe<sub>2</sub>F<sub>5</sub> не обнаружено. Однако в более поздней работе [5] методом рентгенофазового анализа (РФА, синхротронное излучение) достоверно обнаружены фазы M<sub>2</sub>F<sub>5</sub> для Mn, Fe и Co, а Ni<sub>2</sub>F<sub>5</sub> синтезирован термическим разложением безводного фторида Ni(III) [6] и помимо химического анализа идентифицирован методом РФА как индивидуальная фаза.

Цель настоящей работы – устранение этих противоречий и получение термодинамических характеристик смешанных кристаллических фто-

ридов M<sub>2</sub>F<sub>5</sub> 3d-элементов, необходимых для расчетов равновесий реакций с их участием.

Так, одним из современных способов получения магнитных сплавов, включающих редкоземельные элементы, является восстановление безводных смесей их трифторидов с фторидом железа(III), получаемым фторированием его оксида газообразным фтором. Применяемые условия фторирования должны исключать возможность образования кристаллического Fe<sub>2</sub>F<sub>5</sub> [7, 8].

СИСТЕМА MnF<sub>3</sub>–MnF<sub>2</sub>

Насыщенный пар над системой VF<sub>3</sub>–MnF<sub>3</sub> начального состава, близкого к MnF<sub>3</sub>, был исследован эффузионным методом с масс-спектрометрической регистрацией состава пара [9]. Для реакции



была определена  $\Delta_r H^\circ((1), 0) = -49.8$  кДж/моль, существенно отличающаяся от найденной в работах [10, 11] ( $-17.5 \pm 4.0$  кДж/моль). Причины расхождения, связанные с расшифровкой масс-спектров, подробно рассмотрены в [10, 11].

Казалось бы, устранить проблему расшифровки ионных токов из молекул фторидов марганца можно заменой реакции (1) гетерогенной реакцией

**Таблица 1.** Расчет энтальпий реакций (2), (3) (в кДж/моль) и активностей (*a*) фторидов марганца в системе MnF<sub>3</sub>–VF<sub>3</sub>

<i>T</i> , К	<i>K</i> <sup>o</sup> ((2), 0)	$\Delta_r H^o$ ((2), 0)	$\Delta\Delta_r H^o(2)$	<i>a</i> (MnF <sub>2</sub> )	<i>a</i> (MnF <sub>3</sub> )	$\Delta_r H^o((3), 0)$
[12]			Настоящая работа			
957	0.69	–17.5	–10.8	0.26	1	10.8
957	0.71	–17.7	–10.9	0.25	1	10.9
957	0.88	–19.4	–12.6	0.20	1	12.6
957	0.76	–18.3	–11.5	0.24	1	11.5
957	0.64	–16.9	–10.1	0.28	1	10.1
967	0.65	–17.2	–10.4	0.27	1	10.4
967	0.62	–16.8	–10.1	0.29	1	10.1
967	0.53	–15.6	–8.8	0.33	1	8.8
[10]			Настоящая работа			
823	1.2	–19.3	–12.5	0.16	1	12.5
873	0.055	2.3	9.1	1	0.28	9.1
1013	0.049	3.9	10.6	1	0.28	10.6
1013	0.053	3.1	9.9	1	0.31	9.9



предположив, что активности фторидов марганца равны единице. Последнее допущение использовалось в ряде работ, где MnF<sub>3</sub> применяли как фторирующий агент. В этом случае *K*<sup>o</sup>(2) численно равна отношению парциальных давлений *p*(VF<sub>5</sub>)/*p*(VF<sub>4</sub>), рассчитанному в [12] по расшифрованным ионным токам этих молекул согласно [10]. Полученные в этой работе результаты, представлены в табл. 1<sup>1</sup>.

Видно, что и в этом случае в пределах разброса значений величина  $\Delta_r H_0^o(2)$  различается не только в [12] и [10], но и в самой работе [10]. Кроме того, она не согласуется с рассчитанной по энтальпиям образования фторидов ванадия [11] и кристаллических ди- и трифторидов марганца и равна  $\Delta_r H^o((2), 0) = -6.8$  кДж/моль. Энтальпии образования при 0 К кристаллических дифторида ( $-852.1 \pm 5.0$  кДж/моль) и трифторида марганца ( $-1046.2 \pm 6.0$  кДж/моль) получены пересчетом энтальпий равновесий из работы [15].

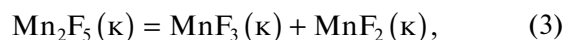
Это объясняется изменением в ходе опыта исходного состава системы, близкого к MnF<sub>3</sub>, из-за

<sup>1</sup> За исключением оговоренных случаев, приведенные в тексте расчеты выполнены по III-му закону термодинамики. Термодинамические функции и энтальпии образования участников реакций взяты из работ [13, 14]. Для соединения M<sub>2</sub>F<sub>5</sub>(к) принято  $\Phi_T^o = \Phi_T^o(\text{MF}_2(\text{к})) + \Phi_T^o(\text{MF}_3(\text{к}))$ . Буква “к” в скобках означает использование в расчетах только термодинамических свойств кристалла. Погрешности энтальпий реакций (3)–(5) равны 95%-ному доверительному интервалу воспроизводимости. В энтальпии образования M<sub>2</sub>F<sub>5</sub>(к) включены погрешности энтальпий образования бинарных фторидов из оригинальных работ.

расхода фтора на реакции с фторидами ванадия на состав, близкий к MnF<sub>2</sub>. При этом активности фторидов марганца равны единице, если соединение Mn<sub>2</sub>F<sub>5</sub> не образуется, и плавно меняются от единицы до нуля и от нуля до единицы при неограниченной растворимости компонентов. При образовании соединения Mn<sub>2</sub>F<sub>5</sub> существуют две области: 100 мол. % MnF<sub>3</sub>–50 мол. % MnF<sub>2</sub>, где *a*(MnF<sub>3</sub>) = 1 и *a*(MnF<sub>2</sub>) < 1, и 50 мол. % MnF<sub>3</sub>–100 мол. % MnF<sub>2</sub>, где *a*(MnF<sub>3</sub>) < 1 и *a*(MnF<sub>2</sub>) = 1.

По результатам измерений получены две группы со средними значениями  $\Delta_r H_0^o(2) -17.7 \pm 0.9$  и  $3.1 \pm 1.9$  кДж/моль. Отклонения  $\Delta\Delta_r H^o(2)$  от рассчитанного выше значения  $\Delta_r H^o((2), 0)$  составляют  $-17.7 - (-6.8) = -10.9$  и  $3.1 - (-6.8) = 9.9$  кДж/моль. Использование этих отклонений позволяет рассчитать величины активностей фторидов марганца из соотношения  $\Delta\Delta_r H^o(2) = -RT \ln(K^o(2)/K^o(2)')$ , где *K*<sup>o</sup>(2) соответствует единичным активностям MnF<sub>2</sub> и MnF<sub>3</sub>, а *K*<sup>o</sup>(2)' – их реальным активностям (отношения парциальных давлений VF<sub>4</sub> и VF<sub>5</sub> в обоих случаях одно и то же). Таким образом, для положительных отклонений  $\ln a(\text{MnF}_3) = -\Delta\Delta_r H^o(2)/RT$ , а для отрицательных  $-\ln a(\text{MnF}_2) = \Delta\Delta_r H^o(2)/RT$  (табл. 1).

Понижение активностей объясняется образованием в системе MnF<sub>2</sub>–MnF<sub>3</sub> соединения Mn<sub>2</sub>F<sub>5</sub>(к), энтальпия образования которого  $\Delta_f H_0^o(\text{Mn}_2\text{F}_5(\text{к})) = -1909.0 \pm 7.8$  кДж/моль вычисляется по энтальпии реакции



$K^\circ(3) = a(\text{MnF}_2) \times a(\text{MnF}_3)/a(\text{Mn}_2\text{F}_5)$ ,  $\Delta_r H^\circ((3), 0) = 10.6 \pm 0.8$  кДж/моль. Расчет по II-му закону термодинамики дает из температурной зависимости  $\ln K^\circ((3), T) = -(1984 \pm 589) + (0.746 \pm 0.625)T$ ,  $\Delta_r H^\circ((3), T) = 16.5 \pm 4.9$  кДж/моль и  $\Delta_r S^\circ((3), T) = 6.2 \pm 5.2$  Дж/(моль К).

### СИСТЕМА $\text{FeF}_3\text{--FeF}_2$

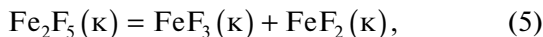
В [12] масс-спектрометрическим методом была исследована ионная составляющая насыщенного пара над системой  $\text{FeF}_3\text{--AlF}_3$  начального мольного состава 1 : 0.023. Испарение проводили из платиновой эффузионной камеры. После завершения эксперимента РФА не показал однозначного присутствия в остатке ни  $\text{FeF}_2$ , ни  $\text{Fe}_2\text{F}_5$ . Возможно, остаток представлял оксифторид  $\text{FeOF}$  или твердый раствор перечисленных веществ.

Рассчитанная по данным [12] энтальпия реакции



$\Delta_r H^\circ((4), 0)$  обнаруживает температурную и временную (состав конденсированной фазы менялся в ходе опыта) зависимости. Выборочные значения показаны в табл. 2 (всего 46 измерений) и на рис. 1.

Активности  $a(\text{FeF}_3)$  рассчитаны по отклонениям от средней величины  $\Delta_r H^\circ((4), 0) = 12.2 \pm 0.2$  кДж/моль внутри интервала 701–837 К, где принято, что  $a(\text{FeF}_3) = 1$ . В интервале 837–857 К происходит статистически достоверный рост  $\Delta_r H^\circ((4), 0)$  до  $25.1 \pm 0.3$  кДж/моль,  $a(\text{FeF}_3)$  при этом практически скачком падает и мало меняется с ростом температуры до 927 К. Кратковременное нагревание системы, когда из-за испарения состав изменялся очень мало, это подтвердило, причем снижение температуры до ~720 К приводило к восстановлению величины  $K^\circ(4)$ . При вскрытии эффузионной камеры обнаружено, что поверхность образца покрыта тонким слоем вещества желто-коричневого цвета, под которым находились зеленые кристаллы трифторида железа. Анализ налета не проводили, поэтому однозначно утверждать, что образовался дифторид железа и установилось равновесие реакции



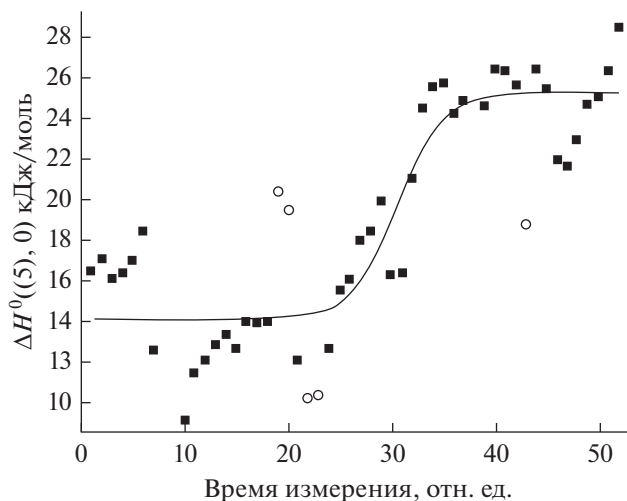
невозможно. Кристаллический трифторид железа может содержать существенные количества гигроскопической воды. Поэтому, скорее всего, это были неустановленные продукты термогидролиза, ограничивающие поток молекул  $\text{FeF}_3$  из эффузионной камеры и создающие впечатление пониженной термодинамической активности  $\text{FeF}_3$ .

Особенно наглядно это видно на рис. 1. Здесь значения  $\Delta_r H^\circ(5)$  последовательно и равномерно

**Таблица 2.** Рассчитанные по данным [12] термодинамические характеристики реакции (4),  $\Delta_r H^\circ((4), 0)$ , кДж/моль

T, К	$K^\circ(4)$	$\Delta_r H^\circ(4)$	$a(\text{FeF}_3)$
701	0.135	12.6	0.54
722	0.191	11.4	0.45
734	0.170	12.7	2.0
775	0.070	20.4	0.91
775	0.254	12.1	0.93
798	0.393	10.3	0.76
798	0.274	12.7	0.75
816	0.190	16.0	1.0
837	0.158	18.4	1.3
837	0.128	19.9	1.3
857	0.069	25.5	0.41
888	0.088	25.7	0.34
907	0.036	33.6	0.29
907	0.120	24.6	0.18
878	0.082	25.5	0.20
878	0.206	18.8	0.18
878	0.073	26.4	0.06
878	0.088	25.0	0.14
927	0.113	26.3	0.17
927	0.087	28.4	0.25

размещены по времени проведения опыта (измерения проводили через примерно одинаковый временной интервал). Полученная зависимость аппроксимирована (при аппроксимации значения энтальпий, обозначенные черными кружками, удалены) сигмоидальной функцией. Разность



**Рис. 1.** Временное изменение расчетных значений  $\Delta_r H^\circ((4), 0)$ .

энтальпий между участками, параллельными оси абсцисс (11.1 кДж/моль), является поправкой к измеряемой энтальпии сублимации  $\text{FeF}_3$  из препаратов, сравнимых по содержанию воды и качеству.

Прежде всего это относится к работам [16, 17], в которых эффузионным методом (сдвоенная платиновая камера, стандартное вещество KF) с масс-спектрометрическим анализом состава пара определено давление  $p(\text{FeF}_3) = 2.2 \times 10^{-5}$  атм при 1002 К. Эта величина соответствует энтальпии сублимации 275.0 кДж/моль, а с учетом поправки  $\Delta_r H^\circ(\text{FeF}_3, 0) = 263.9$  кДж/моль. Близкое значение  $265.2 \pm 2.2$  кДж/моль получено в [13, 18] методом точек кипения. Рекомендованная в настоящей работе величина равна среднему арифметическому  $\Delta_r H^\circ(\text{FeF}_3, 0) = 264.5 \pm 2.2$  кДж/моль и заметно отличается от принятой в [16, 17].

Из рассмотренного материала следует вывод: необходимо работать с чистыми препаратами  $\text{FeF}_3$  в условиях, исключающих попадание в них гигроскопической воды. Такие условия были созданы в работах [19, 20] при масс-спектрометрическом изучении взаимодействия трифторида железа с металлическими платиной, никелем и железом.

Так, в [19] показано, что навеска трифторида железа полностью испаряется из платиновой эффузионной камеры без разложения. Полученный масс-спектр практически совпал с данными [16, 17] (в скобках):  $\text{FeF}_3^+ : \text{FeF}_2^+ : \text{FeF}^+ : \text{Fe}^+ = 0.21 (0.193) : 1 : 0.24 (0.24) : 0.203 (0.18)$ .

В присутствии никеля на начальной стадии происходит разложение трифторида железа, как помещенного в инертный контейнер, так и при непосредственном контакте [20]. Одновременно идет образование новой фазы  $\text{Fe}_2\text{F}_5(\text{к})$  и накопление  $\text{FeF}_2(\text{к})$ . Активность  $\text{FeF}_3$  при этом меньше единицы, а в масс-спектре насыщенного пара регистрируются молекулы  $\text{FeF}_3$  и  $\text{FeF}_2$ . Расшифровку суммарного масс-спектра, приведенного в табл. 3, проводили по индивидуальным масс-спектрам  $\text{FeF}_3$  и  $\text{FeF}_2$  [17]. Последний (в скобках) совпал с полученным в опыте по полному испарению дифторида железа из платиновой эффузионной камеры [19]:  $\text{FeF}_2^+ : \text{FeF}^+ : \text{Fe}^+ = 0.53 (0.538) : 1 : 0.30 (0.267)$ . В этом опыте также определено давление насыщенного пара  $\text{FeF}_2$ , равное  $9.24 \times 10^{-5}$  атм при 1080 К. Рассчитанная по этому значению  $\Delta_r H^\circ(\text{FeF}_2, 0) = 267.5$  кДж/моль хорошо согласуется с величиной, полученной в [13] по данным [21] эффузионным и торзионным методами ( $-269.9 \pm 1.9$  кДж/моль). Среднее арифметическое значение  $\Delta_r H^\circ(\text{FeF}_2, 0) = 268.7 \pm 1.9$  кДж/моль принято в данной работе как рекомендованная величина.

В [20] не указан состав конденсированной фазы, к которому относятся измерения в табл. 3. Ниже рассмотрены два варианта расчета включенных в нее величин.

1) Парциальные давления  $\text{FeF}_3$  в области составов  $\text{FeF}_2\text{—Fe}_2\text{F}_5$  рассчитывали по формулам  $p(\text{FeF}_2) = p^\circ(\text{FeF}_2)$  и  $p(\text{FeF}_3) = p^\circ(\text{FeF}_2) \times C$ . Отношения парциальных давлений три- и дифторидов железа (C) рассчитывали по отношениям полных ионных токов молекул с учетом полных сечений ионизации. В свою очередь, отношения полных ионных токов находили из отношений токов молекулярных ионов и их долей в масс-спектрах из [17]. Следует отметить, что использование масс-спектров из [19, 20] принципиально не меняет величины активностей (и энтальпий реакций) в табл. 3. Давление насыщенных паров  $\text{FeF}_2$  и  $\text{FeF}_3$  вычислено по принятым в данной работе энтальпиям сублимации и использовано для расчета активностей.

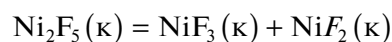
2) Подобный расчет для области составов  $\text{Fe}_2\text{F}_5\text{—FeF}_3$  дает физически абсурдные величины активностей фторида железа(III).

Следовательно, представленные в табл. 3 активности  $\text{FeF}_3$  относятся к области составов  $\text{FeF}_2\text{—Fe}_2\text{F}_5$  с единичными активностями и позволяют рассчитать  $K^\circ(5, T) = a(\text{FeF}_2) \times a(\text{FeF}_3)/a(\text{Fe}_2\text{F}_5)$  и  $\Delta_r H^\circ(5, 0) = 13.9 \pm 1.7$  кДж/моль (подчеркнуты в табл. 3). Погрешности измерений ионных токов и расшифровки масс-спектров, особенно при малом вкладе в суммарный масс-спектр ионных токов из молекул  $\text{FeF}_2$ , приводят в некоторых случаях к физически нереальным активностям  $\text{FeF}_3$  и из расчетов исключены. Результаты, полученные на завершающих стадиях опытов, рассмотрены в разделе “Обсуждение результатов”. Энтальпия образования  $\Delta_r H^\circ(\text{Fe}_2\text{F}_5(\text{к}), 0) = -1716.3 \pm 4.4$  кДж/моль рассчитана по данным [12] и настоящей работы.

Результаты опыта по взаимодействию фторида железа(III) с металлическим железом [19] не приведены, так как равновесия интересующих реакций не устанавливались.

### СИСТЕМА $\text{NiF}_3\text{—NiF}_2$

Система  $\text{NiF}_3\text{—NiF}_2$  подробно рассмотрена в [22]. Энтальпии образования  $\Delta_r H^\circ(\text{Ni}_2\text{F}_5(\text{к}), 0) = -1370.5 \pm 8$  и  $\Delta_r H^\circ(\text{NiF}_3(\text{к}), 0) = -699.8 \pm 3$  кДж/моль дают энтальпию реакции



$\Delta_r H^\circ(0) = 10.6 \pm 1.1$  кДж/моль.

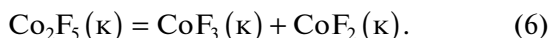
### СИСТЕМА $\text{CoF}_3\text{—CoF}_2$

Какие-либо данные о термодинамических характеристиках  $\text{Co}_2\text{F}_5$  или полезных для их расчета

**Таблица 3.** Масс-спектры насыщенного пара при испарении фторида Fe(III) в различных условиях, активности  $a(\text{FeF}_3)$  и энтальпии реакций (5, 7) при 0 К (в кДж/моль)

[20]				Настоящая работа			
$T, \text{K}$	$i(\text{FeF}_3^+)$	$i(\text{FeF}_2^+)$	$I(\text{FeF}^+)$	$a(\text{FeF}_3)$	$\Delta_r H^\circ(5)$	$K^\circ(7)$	$\Delta_r H^\circ(7)$
FeF <sub>3</sub> в платиновом контейнере, помещенном в никелевую эффузионную камеру							
1019	0.16	1.0		0.256	<u>11.6</u>		
1021	0.17	1.0		0.391	<u>7.97</u>		
1023	0.19	1.0		3.36	-10.3		
1055	0.11	1.0		0.074	22.8		
1056	0.14	1.0		0.149	<u>16.7</u>		
1056	0.23	1.0		-0.350			
1063	0.16	1.0		0.276	<u>11.4</u>		
1063	0.16	1.0	0.31	0.276	<u>11.4</u>		
1080	0.19	1.0		3.71	-11.8		
1081	0.20	1.0		-1.68			
1097	0.19	1.0		3.82	-12.2		
984	0.20	1.0	0.24	-1.42			
984	0.19	1.0		3.14	-9.36		
988	0.14	1.0	0.28	0.132	<u>16.6</u>		
1049	0.20	1.0		-1.59			
1050	0.19	1.0		3.52	-11.0		
1050	0.06	0.80	1.0	0.036	29.2		
1050	0.02	0.50	1.0	0.015	36.9	68.7	-41.5
1075	0.01	0.63	1.0	0.005	47.0	192	-51.9
1082	0.02	0.43	1.0	0.019	35.8	53.6	-40.8
1086	0.02	0.60	1.0	0.012	39.7	80.9	-44.7
1086	0.01	0.40	1.0	0.009	42.7	113	-47.8
1093	0.01	0.41	1.0	0.009	43.2	115	-48.3
1095	0.02	0.69	1.0	0.011	41.4	94.1	-46.5
1095	0.01	0.59	1.0	0.006	46.9	173	-52.1
1097	0.02	0.56	1.0	0.014	39.1	73.0	-44.3
1101	0.01	0.60	1.0	0.006	47.2	174	-52.5
1101	0.01	0.62	1.0	0.006	47.6	181	-52.8
FeF <sub>3</sub> в никелевой эффузионной камере							
933	0.20	1.0	0.60	-1.44			
1000	0.15	1.0	0.76	0.178	<u>14.4</u>		
1017	0.15	1.0	0.50	0.183	<u>14.3</u>		
1023	0.14	1.0	0.60	0.140	<u>16.7</u>		
1042	0.15	1.0	0.50	0.191	<u>14.3</u>		
1044	0.15	1.0	0.45	0.192	<u>14.3</u>		
1055	0.15	1.0	0.60	0.196	<u>14.3</u>		
1073	0.14	1.0	<u>0.43</u>	0.153	<u>16.8</u>		
1086	0.13	1.0	0.60	0.122	19.0		
1086	0.13	1.0	1.07	0.122	19.0		
1089	0.04	1.0	1.95	0.0156	37.7	64.3	-42.8
1089	0.03	1.0	2.00	0.0110	40.9	91.3	-46.0
1114	0.03	1.0	2.00	0.0114	41.4	87.5	-46.8
1145	0.02	1.0	1.90	0.0076	46.5	132	-52.3

нами не найдены. Вряд ли завышенную в [23] энтальпию сублимации  $\text{CoF}_3$  по сравнению с [24] можно однозначно объяснить образованием кристаллического  $\text{Co}_2\text{F}_5$ . В лучшем случае ее можно рассматривать как оценку сверху  $\Delta_f H^\circ(0) \leq 19$  кДж/моль реакции

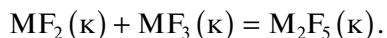


Энтальпия этой реакции принята равной средневзвешенному значению для аналогичных реакций с Mn, Fe и Ni, а именно  $\Delta_f H^\circ((6), 0) = 11.3$  кДж/моль из этой работы.

В [25] возможность образования  $\text{Co}_2\text{F}_5(\text{к})$  не учитывалась, поэтому величины энтальпий образования  $\text{Co}_2\text{F}_5(\text{к})$  и  $\text{CoF}_3(\text{к})$  следует скорректировать. При выбранных для них термодинамических функциях разности  $[\Delta_f H^\circ(\text{CoF}_3(\text{к}), 0) - \Delta_f H^\circ(\text{CoF}_2(\text{к}), 0)]$  в [25] и  $[2 \times \Delta_f H^\circ(\text{CoF}_3(\text{к}), 0) - \Delta_f H^\circ(\text{Co}_2\text{F}_5(\text{к}), 0)]$  численно равны 189.1 кДж/моль. Комбинация  $\Delta_f H^\circ((6), 0)$  и последней разности дает  $\Delta_f H^\circ(\text{CoF}_3(\text{к}), 0) = -872.3 \pm 10$  и  $\Delta_f H^\circ(\text{Co}_2\text{F}_5(\text{к}), 0) = -1555.4 \pm 11$  кДж/моль.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Характерной особенностью кристаллических  $\text{M}_2\text{F}_5$  являются практически одинаковые малые энтальпия и энергия Гиббса реакции



При выбранных термодинамических функциях они численно равны  $\sim -(10-15)$  кДж/моль и близки к аналогичным величинам для растворов со слабым взаимодействием компонентов. Это объясняет трудность синтеза таких соединений и противоречивые сведения об их существовании.

Приведем еще два примера. Визуальные наблюдения показывают превращение при нагревании черного  $\text{NiF}_3(\text{к})$  до температур, не сильно превышающих комнатную, в красно-коричневый  $\text{Ni}_2\text{F}_5(\text{к})$  [6]. В [26] отмечено его легкое разложение до  $\text{NiF}_2(\text{к})$ . В [5] найдено, что при медленном разложении фторида кобальта(III) в никелевом капилляре, когда края капилляра плотно сжаты, образуется  $\text{Co}_2\text{F}_5(\text{к})$ . При таких же условиях, но в потоке аргона образуется только фторид кобальта(II). Трудно сказать, насколько этим требованием удовлетворяет эффузионная камера с конкретными параметрами. В связи с этим желательно подтверждение установления термодинамического равновесия в опытах [19, 20].

Ожидать в присутствии восстановителя сохранения единичной активности  $\text{FeF}_3$  не приходится. Так, для реакции



$K_p^\circ((6)1000 \text{ K}) = 255$  и  $a(\text{FeF}_3) = 0.004$  при единичных активностях остальных соединений. В табл. 3 достижение равновесия этой реакции подтверждают измерения в интервалах температур 1050–1101 и 1089–1145 К на конечной стадии опытов. Соответствующая энтальпия реакции  $\Delta_f H^\circ((7), 0) = -47.4 \pm 2.4$  кДж/моль хорошо согласуется с рассчитанной по данным [13] ( $-50.1$  кДж/моль). Это позволяет считать, что устанавливалось и равновесие реакции (5), так как измерения проводились длительное время (состав системы менялся медленно).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассчитанные в этой работе по литературным данным результаты подтверждают существование термически малоустойчивых кристаллических смешанных фторидов ( $\text{M}_2\text{F}_5$ ) марганца, железа, кобальта и никеля. Их рекомендованные энтальпии образования, а также газообразного  $\text{FeF}_3$  представляются достаточно надежными и могут быть включены в базы справочных данных для использования в термодинамических расчетах. Диаграммы состояния рассмотренных систем нуждаются в дальнейшем исследовании с учетом существования малоустойчивых соединений  $\text{M}_2\text{F}_5(\text{к})$ .

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brauer G., Eichner M.Z. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1958. Bd. 296.
2. Stainfenk H., Burns J.H. // Acta Crystallogr. 1964. V. 17. P. 823. <https://doi.org/10.1107/S0365110X64002237>
3. Инполитов Е.Г., Трипольская Т.А. // Журн. неорганической химии. 1987. Т. 25. № 3. С. 775.
4. Циклаури Ц.Г., Инполитов Е.Г., Жигарновский Б.М. и др. // Сообщения АН Груз. ССР. 1973. Т. 69. № 3. С. 593.
5. Rau J.V., Albertini V.R., Chilingarov N.S. et al. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 2003. V. 76. № 6. P. 1165.
6. Tramšek M., Žemva B. // Acta Chim. Slov. 2002. V. 49. P. 209.
7. Жеронкина О.Г., Софронов В.Л., Буйновский А.С. и др. // Актуальные вопросы добычи, производства и применения редкоземельных элементов в России. Тез. докл. 19–21 ноября 2013 г. Томск. 2013. С. 87.

8. Сазонова Л.Р., Андреев В.А. // XII Междунар. конф. студентов и молодых ученых “Перспективы развития фундаментальных наук”. Россия, Томск. 21–24 апреля, 2015. С. 514.
9. Igolkina N.A., Nikitin M.I. Boltalina O.V. et al. // High Temp. Sci. 1986. V. 21. P. 111.
10. Nikitin M.I., Zbezhneva S.G. // Russ. High Temperature. 2014. V. 52. № 5. P. 778. [Никитин М.И., Збежнева С.Г. // ТВТ. 2014. Т. 52. № 5. С. 800.] <https://doi.org/10.7868/S0040364414050135>
11. Nikitin M.I., Zbezhneva S.G. // Russ. High Temperature. 2014. V. 52. № 6. P. 809. [Никитин М.И., Збежнева С.Г. // ТВТ. 2014. Т. 52. № 6. С. 809.] <https://doi.org/10.7868/S0040364414060106>
12. Иголкина Н.А. Отрицательные ионы в парах фторидов металлов первого переходного ряда. Дис. канд. хим. наук. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1983. 133 с.
13. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Электронное справочное издание. Т. 5. Элементы Mn, Cr, V, Sc и их соединения (<https://www.chem.msu.su/rus/tsiv/>).
14. Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание в 4-х томах. М.: Наука, 1978–1982.
15. Никитин М.И., Раков Э.Г., Цирельников В.И., Хаустов С.В. // Журн. неорганической химии. 1997. Т. 42. № 7. С. 1154.
16. Журавлева Л.В., Алиханян А.С., Сидоров Л.Н. // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. № 7. С. 1349.
17. Журавлева Л.В., Алиханян А.С., Сидоров Л.Н. Рукопись деп. ВИНТИ. № 459-76. М., 1976.
18. Johansen H.G. Ph. D. Thesis. Trondheim: Univ. of Trondheim Norway, Dept. 1975.
19. Рау Д.В. Масс-спектральное исследование реакций атомарного фтора с фторидами кобальта и железа. Дис. ... канд. хим. наук. М., 1990. 147 с.
20. Чилингаров Н.С., Скокан У.В., Рау Д.В. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 7. С. 1183.
21. Bardi G., Brunetti B., Piacente V.G. // Chem. Eng. Data. 1996. V. 41. № 1. P. 14.
22. Nikitin M.I., Alikhanyan A.S. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 5. P. 641. [Никитин М.И., Алиханян А.С. // Журн. неорганической химии. 2019. Т. 64. № 5. С. 528.] <https://doi.org/10.1134/S0036023619050139>
23. Никулин В.В., Попов А.И., Зайцева И.Г. и др. // Журн. неорганической химии. 1984. Т. 29. № 1. С. 38.
24. Osina E.V., Chilingarov N.S., Osin S.B. et al. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2019. V. 93. № 2. P. 185. [Осина Е.Л., Чилингаров Н.С., Осин С.Б. и др. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 2. С. 163.] <https://doi.org/10.1134/S0036024419020195>
25. Nikitin M.I., Chilingarov N.S., Alikhanyan A.S. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 3. P. 377. [Никитин М.И., Чилингаров Н.С., Алиханян А.С. // Журн. неорганической химии. 2019. Т. 64. № 3. С. 302.] <https://doi.org/10.1134/S0036023619030136>
26. Vasiliev A.A., Bezmelnitsin V.N., Siniansri V.F. et al. // J. Fluor. Chem. 1999. V. 95. № 1–2. P. 153. [https://doi.org/10.1016/S0022-1139\(99\)00015-9](https://doi.org/10.1016/S0022-1139(99)00015-9)